

Rank(R)  
R 1 OF 1Database  
WPILMode  
Page

XRAM Acc No: C88-070382

XRPX Acc No: N88-120417

Steel plate for domestic electric derivs. - having layer contg. amino and/or mercaptosilane coupling agent and primer layer of linear polyester and epoxy! resin etc.

Index Terms: STEEL PLATE DOMESTIC ELECTRIC DERIVATIVE; LAYER CONTAIN AMINO MERCAPTO SILANE COUPLE AGENT PRIME LAYER LINEAR POLYESTER POLYEOXIDE RESIN

Patent Assignee: (KAWI ) KAWASAKI STEEL KK

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 63097267	A	880427	8823 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 86241107 (861009)

Abstract (Basic): JP 63097267

The precoated steel plate comprises a layer contg. amino and/or mercapto silane coupling agent provided on chemically treated surface of steel and a primer layer contg. (A) linear polyester resin with number average mol.wts. of over 5000, (B) epoxy resin with epoxy equivalent of under 2500 and with number average mol.wts. of over 800, which contains over 3% of hydroxyl gp., mixed in wt. ratio of 50:50-95:5 and (C) at least melamine, urea, block isocyanate or phenol resin mixed in wt. ratio (A+B)/(C) is 60/40-95/5.

Epoxy resin pref. used is bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, phenol novolac type epoxy resin or glycizyl ester type epoxy resin etc.. Silane coupling agent used is gamma-(2-aminoethyl)aminopropylmethyl dimethoxysilane or gamma-(2-aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane etc..

USE/ADVANTAGE - Precoated steel plate is used for electric devices for domestic use. Corrosion resistance at worked parts of the precoated steel plate is improved. @ (7pp Dwg.No.0/0) @

File Segment: CPI

Derwent Class: A32; M13; F42;

Int Pat Class: B05D-007/14

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A01E; A05-E01D; A08-D04; A08-D04A; A08-M01D; A11-C04; A12-E01; M14-K

Plasdoc Key Serials: 0034 0035 0205 0206 0218 0222 0224 0231 1276 1277 1282 3183 3184 1291 1373 3083 1601 1731 1737 2002 2020 2297 2299 3217 2303 2307 2585 3252 2728 2737 3293

Polymer Fragment Codes (AM):

\*101\* 014 04- 040 139 140 143 144 185 186 189 199 220 221 222 226 229 231 240 26& 273 303 311 335 336 341 400 44& 47& 473 477 51& 52& 54& 546 57& 575 583 589 597 600 623 627 656 720 721

Chemical Fragment Codes (M0):

\*99\*

Derwent Registry Numbers: 5012-U; 5015-U

(C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



④ 日本国特許庁 (JP) ① 特許出願公開  
② 公開特許公報 (A) 昭63-97267

③ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 05 D 7/14  
7/24

識別記号

3 0 2

厅内整理番号

J-8720-4F  
U-8720-4F

④公開 昭和63年(1988)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑤発明の名称 加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板

⑥特 願 昭61-241107

⑦出 願 昭61(1986)10月9日

⑧発明者 大岸 英夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑨発明者 小林 繁 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑩発明者 市田 敏郎 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑪出願人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑫代理人 弁理士 渡辺 望 稲外1名

### 明細書

#### 1. 発明の名称

加工性、加工部耐食性に優れた  
プレコート鋼板

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 化成処理層の上に、アミノ系および/またはメルカブト系シランカップリング剤よりなる層を有し、その上に

(A) 敷平均分子量5000以上の直鎖状高分子量ポリエチレン樹脂と

(B) エポキシ当量が2500以下、ヒドロキシル含有量3%以上、敷平均分子量800以上のエポキシ樹脂とを、(A)/(B)=50/50~95/5の重量比で混合し、さらに

(C) メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、フェノール系樹脂のうち1種または2種以上を(A)+(B)/(C)=60/40~95/5の重量比で含有してなるプライマー層を有することを特徴とする加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板。

### 3. 発明の詳細な説明

#### <産業上の利用分野>

本発明は、前処理として特定のカップリング剤を塗布後、特定のプライマーを塗布することにより、加工性および加工部耐食性を向上させたプレコート鋼板に関するものである。

#### <従来技術とその問題点>

近年、家電用鋼板は需要家の塗装工程の省略による塗装コストの低減および公害対策の一環として現行のポストコート鋼板から鋼板供給側であらかじめ連続コイル塗装を行ったいわゆるプレコート鋼板の使用へ移行しつつある。

しかし鋼板加工前に塗装されるプレコート用塗料は、鋼板加工後に塗装されるポストコート用塗料にくらべ、ベンダー加工や、絞り加工後に鋼板に亀裂が入ることによる外観不良や耐食性劣化の問題を起こさないよう高度の耐食性、加工性のバランスが要求される。特に最近では加工部の耐食性に対する要求が厳しくなっている。

加工部耐食性はプライマー層とトップ層の総合

塗膜での加工性、およびプライマーの密着性に大きく影響される。すなわち複合塗膜での加工性が良好であり、また、プライマーの密着性が良ければ、加工部耐食性は良くなるのであるが、加工性に大きく影響するトップ層は表面硬度、汚染性の問題からある程度の加工性しかもたないものに限定されているのが現状である。従って加工部耐食性の改善には、プライマーが高加工性、高密着性でなければならない。

このような要求に対しプライマーとして高加工性であるが密着性に難があるポリエステルを、密着性が良好なエポキシ樹脂で変性したり(特開昭60-141768号)、密着性は良好であるが加工性に難があるエポキシ樹脂を重合脂肪酸による変性(新エポキシ樹脂 堀内 弘編著)、ウレタンによる変性(特開昭60-94466号)することなどが行われている。

また、硬化剤としてたとえば加工性良好なロックイソシアネートを使用したり、あるいは配合割合を変えることによる架橋密度のコントロー

ルなども一般に行われているが、プレコート鋼板に要求される加工性、加工部耐食性の性能を同時に満足させるには至っていない。

それゆえ、現行のプレコート鋼板では、加工部耐食性をある程度犠牲にした高加工性鋼板として使用したり、あるいは加工部耐食性を重視して複問加工鋼板として使用したりしている。しかし複問加工用鋼板として用いても加工部耐食性については十分であるとは言い難い。

#### <発明の目的>

本発明は上述した点に鑑みてなされたもので、高加工性で、かつ加工部耐食性に優れたプレコート鋼板を提供することを目的とする。

#### <発明が解決しようとする問題点>

本発明者らは上記の如く加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板を製造する際に、プライマー用樹脂および硬化剤による改良のみでは、おのずと限界があるため、前処理としてカップリング剤を塗布しその上にカップリング剤と反応可能な特定のプライマー層を塗布することにより本発

明に至った。

すなわち、本発明は、化成処理層の上に、アミノ系および/またはメルカブト系シランカップリング剤よりなる層を有し、その上に(A)数平均分子量5000以上の直鎖状高分子量ポリエステル樹脂と(B)エポキシ当量が2500以下、ヒドロキシル含有量3%以上、数平均分子量800以上のエポキシ樹脂とを、(A)/(B)=50/50~95/5の重量比で混合し、さらに

(C)メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ロックイソシアネート樹脂、フェノール系樹脂のうち1種または2種以上を(A)+(B)/(C)=60/40~95/5の重量比で含有してなるプライマー層を有することを特徴とする加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板を提供する。

#### <発明の構成>

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において使用する鋼板は冷延鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、合金

化浴めっき鋼板、亜鉛ニッケル合金めっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板がある。

また化成処理はリン酸鉄やリン酸亜鉛等による一般的なリン酸塩処理、および反応型クロメートや塗布型クロメート等による一般的なクロメート処理でかまわない。

本発明に使用されるシランカップリング剤はアミノ系としてはア-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ア-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等であり、メルカブト系ではアーメルカブトプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルメチルジメトキシシラン等を代表的に挙げることができる。これらのカップリング剤は単独または複合して用いることができ、加水分解して生成したシラノール基(-Si-OH)が化成処理層と反応し、一方カップリング剤中のアミノ基(-NH<sub>2</sub>、-NH-)やメルカブト基(-SH)が樹脂と反応し、その結果鋼板と樹脂の界面の結合が強化される。

これらのカップリング剤は、塗布量は0.01~

1.0g/cm<sup>2</sup>程度であり、溶度10%以下の水溶液で使用される。界面活性剤、安定剤、増粘剤等を含んでもよいし、溶媒として用いるものは必ずしも水にかからず、アルコール、エステル、ケトン等であってもよい。

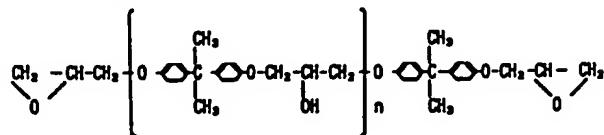
本発明に用いられる特定のプライマーとは、成分(A)、成分(B)、成分(C)を必須の成分とする。成分(A)は数平均分子量が5000以上の直鎖状高分子量ポリエステルが本発明の目的にかなうものであるが、更に望ましくは10000以上が良好である。すなわち、数平均分子量が5000未満では十分な加工性が得られない。数平均分子量が5000以上の直鎖状高分子量ポリエステル樹脂としては、たとえば一般に市販されている三井東圧化学(株)製商品名アルマテックスHMP57-2S、また日本合成化学(株)製商品名ニチゴー・ポリエスターTP-217、同TP-270などが挙げられる。成分(B)は、エポキシ当量2500以下ヒドロキシル含有量が3%以上、数平均分子量

が800以上のエポキシ樹脂が本発明の目的にかなうものであるが、更に望ましくは、エポキシ当量=2200以下、ヒドロキシル含有量が4%以上、数平均分子量が900以上が良好である。分子量が800未満では十分な加工性が得られず、またヒドロキシル含有量が3%未満では架橋剤との反応率が低いため、やはり加工性が悪い。さらにエポキシ当量が2500超ではシランカップリング剤のアミノ基、あるいはメルカブト基と反応するべきエポキシ基の濃度が小さく、十分な密着性が得られない。

本発明における成分(B)は上記範囲を満足すれば、どの様なエポキシ樹脂でも良い。たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の水添物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂を重合脂肪酸、ウレタンなどで変性したものでも良いが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が性能バランス

上最も好適である。

たとえば、一般に市販されている油化シェル(株)製商品名エピコート1001、同1004、同1007、大日本インキ化学工業(株)製商品名エピクロン1050、同4050、同7050等が挙げられる。この様なエポキシ樹脂の一般式は、次の様になる。



ここでたとえば、油化シェル化学(株)製の商品名エピコート1001ではn=2、同1004ではn=5、同1007ではn=9となる。

成分(A) (B)は本発明における重要な要素となるが理由は次の通りである。すなわち成分(A)は数平均分子量が5000以上の直鎖状高分子量ポリエステルを用いることで高加工性を維持する。成分(B)は一定含有量以上のエポキ

シ基とヒドロキシル基を持つエポキシ樹脂を用いるが、エポキシ基の役割はカップリング剤と化学結合することでプライマーの密着性を挙げることにあり、ヒドロキシル基は架橋剤と反応することで加工性を保持するものである。

(A)成分と(B)成分の配合比は、(A)/(B)が50/50~95/5が本発明の目的にかなうものであるが、更に望ましくは(A)/(B)が75/25~90/10が良好である。(B)成分の分子量が小さい場合は加工性の低下を防ぐため(B)成分の配合量は少ない方が良い。また(B)成分のエポキシ当量が大きい時は、カップリング剤との十分な密着性を維持するためには(B)成分の配合量は多い方が良い。

(C)成分に関しては、架橋剤として、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ブロッカイソシアネート樹脂が用いられる。配合比は(A)+(B)/(C)が60/40~95/5が本発明の目的にかなうものであるが、更に望ましくは、75/25~90/10の間が良好で

ある。すなわち (A) + (B) / (C) が 80 / 40 より (C) 成分が多い場合、塗膜の架橋密度が過剰となりすぎ、また 95 / 5 より (C) 成分が、少ないと架橋密度が不足し、いずれも十分な加工性が得られない。

これら、成分 (A) (B) (C) の他に必要に応じて、クロム酸塩、塩基性鉄化合物、リン酸亜鉛などの亜鉛化合物等の通常塗付塗料に使用される防錆顔料の他にチタン白、カオリンクレーなど着色や增量のための顔料が使用される。さらに必要に応じて増粘剤、沈降防止剤、色分れ防止剤、湿润分散剤、消泡剤、硬化促進剤などの公知慣用の各種添加剤を適宜添加することができる。

本発明は、上述のプライマー層の上にさらに上塗り塗装することで完成に至るが、上塗り塗料としては、特に限定されないが、通常使用されるポリエスチル塗料、アクリル塗料、フッ素樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料、シリコン樹脂塗料、塩化ビニル塗料などが挙げられる。

本発明は、プライマー中の (A) 成分により加

工性を維持し、(B) 成分とカップリング剤の化学結合により加工成形性を得るものである。

#### <実施例>

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### (実施例 1)

高分子量ポリエスチル【日本合成(株)製】商品名 ポリエスター TP-217、数平均分子量 16000] 90 部(固型分として)エポキシ樹脂【油化シェル(株)製】商品名 エピコート 1001、数平均分子量 900、ヒドロキシル含有量 4%、エポキシ当量 500] 10 部、メラミン樹脂【三井東圧(株)製】商品名 サイメル 303] 11.1 部、酸化チタン 5.6 部、ストロンチウムクロメート 5.6 部、シンナー 222 部を加え、ポールミルで複練してプライマー用塗料とした。

カップリング剤溶液としてはヤードニア(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン【トーレ・シリコーン(株)製】SH6020] 5 部

11

を水 95 部で希釈し、5% 水溶液とした。

リン酸鉄処理鋼板をカップリング剤溶液に 5 分間浸漬後 120°C / 10 分乾燥し、上記プライマーをバーコーターにて膜厚 5 μm で塗布し、板温 200 ± 10°C で 30 秒焼付けた。

上塗りは、プレコート用ポリエスチル塗料をバーコーターにて膜厚 20 μm で塗布し、220 ± 10°C で 30 秒焼付けた。

第 1 表にこの塗装鋼板の塗料系および性能結果を示す。表中のデーターに示される様に、従来のプレコート材の加工性、加工後耐久性が非常に改善されている。

#### (実施例 2)

カップリング剤をヤーメルカブトプロピルトリメトキシシラン【トーレ・シリコーン(株)製】SH6062] に変更した以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

#### (実施例 3)

(B) 成分のエポキシ樹脂を油化シェル(株)製商品名エピコート 1004 [数平均分子量

12

1600、ヒドロキシル含有量 5% エポキシ当量 900] に変更し、(A) / (B) を 80 / 20 に変更した以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

#### (実施例 4)

(B) 成分のエポキシ樹脂を油化シェル(株)製商品名エピコート 1007 [数平均分子量 2900、ヒドロキシル含有量 6% エポキシ当量 1900] に変更し、(A) / (B) を 70 / 30 に変更した以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

#### (比較例 1)

(B) 成分のエポキシ樹脂を油化シェル(株)製商品名エピコート 828 [数平均分子量 380、ヒドロキシル含有量 0.6% エポキシ当量 190] に変更した以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

#### (比較例 2)

(B) 成分のエポキシ樹脂として油化シェル(株)製商品名エピコート 1009 [数平均分子量

分子量 5500、ヒドロキシル含有量 6% エポキシ当量 3000 の変更し、(A) / (B) を 70 / 30 に変更した以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

## (比較例 3)

エピコート 1001 180 部とキシレン 180 部を 80°C で加熱溶解し 50% 溶液とした。これにヘキサメチレンジイソシアネート 16.8 部をキシレン 151.2 部に溶解した溶液を 1 時間で過下し、80°C 2 時間反応させた。反応の終点は、赤外分光光度計により、イソシアネート基の吸収 ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ) が消滅する点とした。これにより、数平均分子量 2000、ヒドロキシル含有量 1.8% エポキシ当量 500 の樹脂ワニス④ 528 g を得た。(B) 成分として、樹脂ワニス④ を用いた以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

## (比較例 4)

(A) 成分と (B) 成分の重量比 (A) / (B) を 40 / 60 に変更した以外は、実施例 3

の条件と全く同じである。

## (比較例 5)

(B) 成分を使用しなかったこと以外は実施例 1 の条件と全く同じである。

## (比較例 6)

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の重量比 (A) + (B) / (C) を 40 / 60 に変更した以外は実施例 1 の条件と全く同じである。

## (比較例 7)

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の重量比 (A) + (B) / (C) を 98 / 2 に変更した以外は実施例 1 の条件と全く同じである。

## (比較例 8)

カップリング剤を塗布しなかったこと以外は、実施例 1 の条件と全く同じである。

## (比較例 9)

(A) 成分として中分子量ポリエスチル樹脂 三井東圧化学(株) 製 商品名 アルマテックス P 645 [数平均分子量 3000] に変更した以外は実施例 1 の条件と全く同じである。

別に比較として、現在広く用いられているポリエスチル系、エポキシ変性ポリエスチル系、エポキシ系樹脂をそれぞれ実施例 1 と同様のリン酸鉄処理鋼板にバーコーターにて膜厚 5  $\mu$  で塗布し、熱硬化させたものを用いて、同様の性能評価を行った。

結果を第 1 表に示した。

1 表 (その1)

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ブ ラ イ マ ー 組 成	(A)	使用樹脂名	ポリエスター TP-217						
		分子量	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000
	(B)	使用樹脂名	エビコート 1001	エビコート 1001	エビコート 1004	エビコート 1007	エビコート 828	エビコート 1009	樹脂④
		分子量	900	900	1600	2900	380	5500	2000
		ヒドロキシル 含有量	4%	4%	5%	6%	0.6%	6%	1.8%
		エポキシ当量	500	500	900	1900	190	3000	500
	(A)/(B)		90/10	90/10	80/20	70/30	90/10	70/30	90/10
	(C)	架橋剤名	サイメル303						
		(A)+(B)+(C)	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
カッティング剤名			トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6062	トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020
性能 評価	加工性 注1)	◎	○	○	○	△	○	△	
	加工部耐食性 注2)	◎	○	○	○	○	△	○	

18

第1表 (その2)

			比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	現行熱硬化型ブレ コート材(ブライ マー)
ブ ラ イ マ ー 組 成	(A)	使用樹脂名	ポリエスター TP-217	ポリエスター TP-217	ポリエスター TP-217	ポリエスター TP-217	ポリエスター TP-217	アルマック SP645	ポ リ エ ス チ ル 系 エ ボ キ シ 変 性 ポ リ エ ス テ ル 系
		分子量	16000	16000	16000	16000	16000	3000	
	(B)	使用樹脂名	エビコート 1007	使 用 せ ず	エビコート 1001	エビコート 1001	エビコート 1001	エビコート 1001	
		分子量	2900		900	900	900	900	
		ヒドロキシル 含有量	6%		4%	4%	4%	4%	
		エポキシ当量	1900		500	500	500	500	
	(A)/(B)		40/60		90/10	90/10	90/10	90/10	
	(C)	架橋剤名	サイメル303	サイメル303	サイメル303	サイメル303	サイメル303	サイメル303	
		(A)+(B)+(C)	90/10	90/10	40/60	98/2	90/10	90/10	
カッティング剤名			トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020	トーレシリコ ンSH6020	使用せず	トーレシリコ ンSH6020	
性能 評価	加工性 注1)	×	○	×	×	○	×	○	×
	加工部耐食性 注2)	○	×	△	△	△	○	△	○

注1) 0T折曲げ(10倍ルーベで確認)  
(クラック発生の有無)

- 全くクラックなし
- ごくわずかのクラック有
- △ 若干クラック有
- × かなり多くのクラック有

注2) 2T折曲げ後塩水噴霧試験200時間後  
加工作部をセロテープ剥離し、剥離の程度で評価

- 全く剥離せず
- ごくわずかの剥離
- △ 若干の剥離
- × 全部剥離

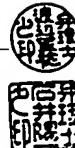
コート鋼板で

本発明のプレコート鋼板は、家電用途へきわめて有効に適用できる。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人 弁理士 渡辺 望

同 弁理士 石井 陽一



本発明は、前処理としてアミノ系および/またはメルカブト系シランカップリング剤を塗布し、その上に(A)直鎖線状高分子量ポリエステル、(B)エポキシ樹脂、(C)特定の架橋剤から構成される特定プライマーを塗布してなる鋼板で、加工性、加工部耐食性のバランスのとれたプレ